

⑤

Int. Cl. 2:

B 01 J 8/02

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 01 J 1/00

C 07 B 3/00

C 07 D 307/89

C 07 D 307/60

C 07 C 57/04

C 07 C 51/32

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 30 765 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 30 765

⑫

Aktenzeichen:

P 28 30 765.5

⑬

Anmeldetag:

13. 7. 78

⑭

Offenlegungstag:

31. 1. 80

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑯ ⑰

⑱

Bezeichnung:

Verfahren zur katalytischen Dampfphasenoxidation mit
entsprechendem Reaktor

⑲

Anmelder:

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., Osaka (Japan)

⑳

Vertreter:

Frühbuss, H., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 4300 Essen

㉑

Erfinder:

Takada, Masahiro; Uhara, Hiroyuki; Tatsuno; Sato, Takahisa, Himeji;
Hyogo (Japan)

DE 28 30 765 A 1

PATENTANSPRÜCHE:

1. Ein Verfahren zur katalytischen Dampfphasenoxidation unter Einsatz eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors mit Mantel und Röhrensystem, bei dem ein Bündel aus zahlreichen, mit mindestens einer Art Oxidationskatalysator gefüllten Röhren in einen Mantel angeordnet ist und durch die Öffnungen in mindestens einer perforierten Abschirmplatte geführt wird, durch welche das Innere des Mantels in wenigstens zwei Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium unterteilt wird, und zwar dergestalt, daß die einzelnen, durch die perforierte Abschirmplatte hindurchgeführte Röhre nicht direkt mit der Abschirmplatte in Berührung kommt, sondern ein Abstand zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung von 0,2 bis 5 mm liegt, durch den das Einsatzgas den Reaktorrröhren zugeführt wird, und wobei die exotherme, katalytische Dampfphasenoxidation unter Steuerung der Temperaturen des Wärmeableitungsmediums in jeder der beiden Zonen abläuft, so daß der Temperaturunterschied zwischen beiden Zonen zwischen 0 und 100° C gehalten werden kann.
2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei jede der Aufgabezonen des Wärmeableitungsmediums mit einer Umlaufeinrichtung für das Wärmeableitungsmedium ausgestattet ist.
3. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine perforierte Abschirmplatte vorgesehen ist und das Innere des Mantels in zwei Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium unterteilt wird.
4. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Abstand zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung in der perforierten Abschirmplatte 0,3 - 1 mm beträgt.
5. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Temperaturunterschied zwischen dem Wärmeableitungsmedium in jeder der beiden durch die Abschirmplatte voneinander getrennten Zonen zwischen 0 und 80° C beträgt.

6. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei ringförmige Rippen nahe an der Abschirmplatte an die Röhren befestigt sind und der Außendurchmesser dieser Rippen so groß ist, daß er den Spalt zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung in der perforierten Abschirmplatte überdeckt.
7. Ein Verfahren nach Anspruch 6, wobei die ringförmigen Rippen gerade ausgebildet sind.
8. Ein Verfahren nach Anspruch 6, wobei die ringförmigen Rippen nur auf einer Seite der Abschirmplatte vorgesehen sind.
9. Ein Verfahren nach Anspruch 6, wobei die ringförmigen Rippen abwechselnd auf beiden Seiten der Abschirmplatte angeordnet sind.
10. Ein Verfahren nach Anspruch 6, wobei die ringförmigen Rippen so angeordnet sind, daß sie den Spalt zwischen Röhre und Abschirmplatte schräg nach außen gerichtet überdecken.
11. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine einzige Art Oxidationskatalysator in die Reaktionsröhren gefüllt wird.
12. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei zwei Arten Oxidationskatalysatoren in die Reaktionsröhren gefüllt werden.
13. Ein Verfahren nach Anspruch 12, wobei zwei Arten Oxidationskatalysatoren in die Reaktionsröhren gefüllt werden und jeder Katalysator einer der durch die Abschirmplatte voneinander getrennten Zonen entspricht.
14. Ein Festbett-Wärmeaustauschreaktor mit Mantel und Röhrensystem zum Einsatz in der exothermen, katalytischen Dampfphasenoxidation, worin ein Bündel aus zahlreichen Röhren, die mit mindestens einer Art Oxidationskatalysatoren gefüllt sind, in einem Mantel untergebracht ist, und wobei diese Röhren durch die Öffnungen in mindestens einer perforierten Abschirmplatte geführt

werden, die der Unterteilung des Mantelinneren in mindestens 2 Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium dient, und zwar so, daß jede der durch die perforierte Abschirmplatte hindurchgeführte Röhre nicht direkt mit der Abschirmplatte in Berührung kommt, sondern zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung ein Abstand von 0,2 - 5 mm vorhanden ist.

15. Ein Reaktor nach Anspruch 14, worin jede der Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium mit einer Umlaufeinrichtung für das Wärmeableitungsmedium ausgestattet ist.

16. Ein Reaktor nach Anspruch 15, worin eine perforierte Abschirmplatte vorgesehen und das Innere des Mantels in zwei Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium unterteilt ist.

17. Ein Reaktor nach Anspruch 15, wobei der Spalt zwischen Außenfläche der Röhren und Innenkante der Öffnung in der perforierten Abschirmplatte zwischen 0,3 und 1 mm beträgt.

18. Ein Reaktor nach Anspruch 15, wobei ringförmige Rippen nahe an der Abschirmplatte an die Röhren befestigt sind und der Außendurchmesser der Rippen so bemessen ist, daß er den Spalt zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung in der perforierten Abschirmplatte überdecken kann.

19. Ein Reaktor nach Anspruch 18, wobei die ringförmigen Rippen gerade geformt sind.

20. Ein Reaktor nach Anspruch 18, wobei die ringförmigen Rippen nur auf einer Seite der Abschirmplatte angeordnet sind.

21. Ein Reaktor nach Anspruch 18, wobei die ringförmigen Rippen abwechselnd auf beiden Seiten der Abschirmplatte angeordnet sind.

22. Ein Reaktor nach Anspruch 18, wobei die ringförmigen Rippen so angeordnet sind, daß sie den Spalt zwischen Röhre und Abschirmplatte schräg abwärts gerichtet überdecken.

909885/0102

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur katalytischen Dampfphasenoxidation sowie auf einen entsprechenden Reaktor. Es handelt sich insbesondere um ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase unter Einsatz eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors mit Röhrensystem. Die Erfindung bezieht sich im einzelnen auf einen Wärmeaustauschreaktor mit Röhrensystem, der einen in ihn eingesetzten Katalysator bei optimalen Reaktionsbedingungen halten und ^{die} Erzeugung von Heißpunkten (anomale örtliche Überhitzung in den Katalysatorschichten) bei der exothermen, katalytischen Dampfphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen einschränken kann; die Erfindung betrifft außerdem die Verfahrensart in Verbindung mit diesem Reaktor.

Katalytische Dampfphasenoxidationen verlaufen im allgemeinen stark exotherm. Daher ist es sehr wichtig, die Reaktionstemperatur in einem gewissen Bereich zu steuern und die Bildung von Heißpunkten in den Reaktionszonen herabzusetzen, was den Fachleuten große Mühe macht. Es ist nicht möglich, eine zufriedenstellende Steuerung der katalytischen Reaktionstemperatur an den Katalysatoren einzig und allein durch den gleichmäßigen Umlauf des Wärmeableitungsmediums in einem Reaktor zu erzielen; Heißpunkte treten daher häufig auf und führen an bestimmten Stellen des Reaktors zu einer übermäßigen Oxidation, vor allem dann, wenn die Oxidationsreaktion in Stufen erfolgen muß, um die Ausgangsmaterialien in die Endprodukte umzuwandeln, wie etwa bei der Oxidation von Naphtalin oder O-Xylol in Phtalsäureanhydrid, bei der Oxidation von Benzol, Butilen oder Butadien in Maleinsäureanhydrid, bei der Oxydation von Propylen in Acrolein oder Acrylsäure, bei der Oxidation von Äthylen in Äthylenoxid, bei der Ammoxidation von Propylen in Acrylnitril, bei der Ammoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Xylol in aromatische Nitrile wie Benzonitril, Phtalonitril und ähnliches. Als Folge verstärkt sich die unerwünschte Verbrennungsreaktion, während die Ausbeute an erwünschten Produkten abnimmt. Außerdem nimmt aufgrund der Tatsache, daß die Katalysatoren durch das Vorhandensein von Heißpunkten stets örtlich hohen Temperaturen ausgesetzt sind, ihre Lebensdauer in dem betreffenden Abschnitt ab, was Nachteile mit sich bringt.

Verschiedene Gegenmaßnahmen wurden zur Überwindung der genannten Nachteile bei der Dampfphasenoxidation ergriffen. Eine der bekanntesten Methoden besteht in der Verkleinerung des Durchmessers der katalysatorgefüllten Röhre, um so die Wärmeableitung je Volumeneinheit des Katalysators zu erhöhen. Diese Methode hat jedoch Mängel, weil die Anzahl katalysatorgefüllter Röhren höher wird und die Fertigungskosten des Reaktors steigen. Außerdem dauert das Füllen und Entleeren des Katalysators lange.

Nach anderen, bisher vorgeschlagenen, besseren Methoden, wird die Katalysatorschicht durch eine träge Substanz verdünnt, oder - wie im veröffentlichten und ungeprüften japanischen Patentantrag Nr. 85485/1973 offengelegt - die Bildung von Heißpunkten durch einen geschlossenen Hohlraum enthaltenden zylindrischen Körper verringert, der in die Mitte in den Querschnitt einer katalysatorgefüllten Röhre eingeführt wird, und zwar ganz oder teilweise in Axialrichtung der Röhre, wodurch ein Raum entsteht, wo sich kein Katalysator befindet und kein Reaktionsgemisch durchgelassen wird. Diese Methode ist jedoch insofern unzulänglich, als die Kosten zwangsläufig um den Preis des im wesentlichen trägen Materials steigen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Rückgewinnung brauchbarer Metallbestandteile aus dem Katalysator, nachdem er verbraucht ist und aus dem Reaktor entfernt wird, sehr mühsam ist und den Wirkungsgrad der Rückgewinnung schmälert.

Nach einem weiteren, wirksamen Verfahren wird der Temperaturanstieg der Heißpunkte unterdrückt, indem man die Aktivität des Katalysators vom Eintritt bis zum Austritt aus der Reaktionsröhre allmählich steigert. Dieses Verfahren erfordert jedoch mindestens zwei Katalysatorarten unterschiedlicher Aktivität, und es können keine optimalen Reaktionstemperaturen für die jeweiligen, den einzelnen Schichten aufgegebenen Katalysatoren gewählt werden. Wenn diese Katalysatoren unterschiedliche Grade der Altersveränderung in ihrer katalytischen Aktivität aufweisen, wird die Steuerung und das Beibehalten der optimalen Reaktionstemperaturen weiterhin erschwert und führt zwangsläufig zu einer

geringeren Gesamtausbeute dieser angestrebten Produkte.

Ein weiteres, wirksames Verfahren wird in der Offenlegung des US-Patents Nr. 3 147 084 und in der deutschen Veröffentlichung der Patentoffenlegung Nr. 2 513 405 vorgestellt, wonach der Mantel eines Wärmeaustauschreaktors mit Röhrensystem vollständig durch eine Abschirmplatte in zwei Aufgabebereichen für Wärmeableitungsmedium unterteilt ist und die Reaktion abläuft, während das Wärmeableitungsmedium mit unterschiedlichen Temperaturen in jeder der beiden Zonen umläuft. Bei diesem Verfahren ist es jedoch sehr schwierig, bis zu mehreren Tausend Reaktionsröhren durch eine perforierte Platte zu führen, wie sie als Abschirmplatte im Reaktor verwendet wird; außerdem tritt an denjenigen Abschnitten zwischen der perforierten Platte und den Reaktionsröhren, die von der Wärmeausdehnung der Röhren betroffen werden, infolge des Pulsierens des Wärmeableitungsmediums Abrieb auf, der zu Korrosion und Zerstörung führt, wenn die Reaktionsröhren und die perforierte Platte nicht aneinandergeschweißt sind oder der Durchmesser der Reaktionsröhren nicht erweitert wurde. Mit der genannten Fertigung sind jedoch mühsame Arbeiten verbunden, etwa genaue Perforierung, Schweißung und Durchmessererweiterung an mehreren tausend Abschnitten.

Daher ist es das Ziel dieser Erfindung, ein besseres Verfahren der katalytischen Dampfphasenoxidation und einen entsprechenden Reaktor bereitzustellen.

Weiteres Ziel dieser Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur katalytischen Dampfphasenoxidation, wobei ein Katalysator in optimalen Reaktionsbedingungen gehalten wird sowie eines entsprechenden Apparats.

Weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Wärmeaustauschreaktors mit Röhrensystem, der in der Lage ist, die Bildung von Heißpunkten zu senken, sowie eines Verfahrens zum Einsatz dieses Reaktors.

Diese Ziele der Erfindung lassen sich durch ein Verfahren der katalytischen Dampfphasenoxidation erreichen, zu dem folgendes gehört: Einsatz eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors mit Mantel und Röhren, bei dem ein Bündel aus zahlreichen Röhren mit mindestens einer Art Oxidationskatalysator gefüllt und in einem Mantel angeordnet wird und diese Röhren durch die Öffnungen mindestens einer perforierten Abschirmplatte geführt werden, um den Mantel in mindestens zwei Aufgabezonen für Wärmeableitungsmedium zu unterteilen, und zwar so, daß jede der durch die perforierte Abschirmplatte geführte Röhre nicht in direkte Berührung mit der Abschirmplatte kommt; vielmehr liegt zwischen der Außenfläche der Röhren und der Innenkante der Öffnungen ein Abstand von 0,2 bis 5 mm, durch den das Einsatzgas den Reaktorröhren zugeführt wird und die exotherme katalytische Dampfphasenoxidation abläuft, wobei die Temperaturen des Wärmeableitungsmediums in beiden Zonen, die voneinander durch die Abschirmplatte getrennt sind, so gesteuert werden, daß der Temperaturunterschied zwischen den Zonen in einem Bereich von 0 - 100° C gehalten wird.

Zur Erzielung einer hohen Ausbeute wurde in der Vergangenheit ein verbesserter Reaktor für unterschiedliche Reaktionstemperaturen entsprechend den Reaktionsstufen vorgestellt (veröffentlichter, ungeprüfter japanischer Patentantrag Nr. 80473/1973). Allerdings geschieht die Temperaturkontrolle nach der Beschreibung im Patentantrag 80473/1973 dergestalt, daß die Reaktion langsam durch die Anordnung eines Steuerelements im Umlaufsystem des Wärmeableitungsmediums abläuft; es ist somit schwierig, fast abgeschirmte Reaktionstemperatur/^{zonen} zu schaffen, wie es bei vorliegender Erfindung der Fall ist. Beim vorgenannten Verfahren wird vielmehr die Schaffung von Reaktionszonen vorgeschlagen, in denen die Wärmeableitungsmedien vollständig voneinander getrennt sind, um auf diese Weise gegeneinander abgeschirmte Reaktionstemperaturzonen zu schaffen. Es dürfte somit klar sein, daß sich die vorliegende Erfindung auf einen einfachen und wirtschaftlichen Reaktor neuartiger Beschaffenheit bezieht und nicht auf einen herkömmlichen Reaktor.

Der im Rahmen des Verfahrens nach dieser Erfindung spezifizierte Reaktor hat den Vorzug, daß seine Bauart einfach ist, was die Fertigung vereinfacht und die Fertigungskosten senkt. Außerdem besteht ein im weiteren beschriebenes Merkmal darin, daß keine wesentliche Wärmeverformung auftritt. Der Einsatz dieses Reaktors zur katalytischen Dampfphasenoxidation ermöglicht die Steuerung der Temperatur des Wärmeableitungsmediums im Bereich der Katalysatorschicht, wo die Wärmeentwicklung am stärksten ist, auf ein niedrigeres Niveau als die Temperatur des Wärmeableitungsmediums in anderen Bereichen, wodurch die Wärmeabgabe an den Heißpunkten verringert wird. Hierdurch kann die Umwandlungsleistung des in der nachfolgenden Zone zu oxidierenden Einsatzgases im wesentlichen auf 100 % gesteigert werden, was die optimale Ausnutzung des Katalysators erlaubt. Vor allem reduziert der Einsatz des Reaktors nach dieser Erfindung für die katalytische Dampfphasenoxidation mit in Sequenzen ablaufender Reaktion jede nutzlose Verbrennung, die durch Überoxidation an den Heißpunkten hervorgerufen wird, und garantiert somit eine höhere Ausbeute an erwünschten Produkten bei gleichzeitiger Steigerung der Konzentration des Ausgangsmaterials im Vergleich zur herkömmlichen katalytischen Dampfphasenreaktion. Die Reaktion, bei der es für jede Reaktionsstufe verschiedene Katalysatoren und Reaktionstemperaturen gibt und bei der folglich bisher zwei oder mehr Reaktoren erforderlich waren, kann durch das Verfahren nach dieser Erfindung in einem einzigen Reaktor durchgeführt werden. Die Erfindung hat außerdem den Vorzug, daß die Lebensdauer des Katalysators in ersteunlichem Maße verlängert wird.

Die Erfindung ist am ehesten in Verbindung mit den beigelegten Zeichnungen verständlich. Darauf ist:

Abb. 1 der Längsschnitt durch einen Reaktor zur Durchführung der Reaktion nach der Erfindung;

Abb. 2 der Querschnitt eines Details entlang der Gerade II-II von Abb. 1;

Abb. 3 der Querschnitt eines Teils des Montageabschnitts der Abschirmplatte in einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung;

Abb. 4 der Querschnitt eines Teils des Montageabschnitts der Abschirmplatte in einer dritten Ausführungsform der Erfindung; und

Abb. 5 der Querschnitt eines Teils des Montageabschnitts der Abschirmplatte in einer vierten Ausführungsform der Erfindung.

Abb. 1 zeigt das Beispiel eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors (1) mit Mantel und Röhren, dessen Mantel (2) in seinem Innern zahlreiche (z.B. mehrere 100 bis mehrere 1000 oder mehr) Reaktionsröhren enthält, deren Durchmesser etwa 5 - 50 mm beträgt und die parallel zur Achse des Mantels (2) montiert sind. Jede Reaktionsröhre (3) ist mit ihrem oberen und unteren Ende jeweils an eine Öffnung in den Röhrenplatten (4) bzw. (5) montiert und hieran mit Hilfe der Durchmesserausdehnung und Schweißung befestigt. Am unteren Abschnitt der Reaktionsröhren sind ein Maschendrahtsieb (6) zum Schutz vor dem Herabfallen des Katalysators sowie eine perforierte Platte (7) durch Schweißen oder ähnliches an den Mantel (2) befestigt. Der Mantel (2) ist oben und unten mit einer oberen Kappe (8) bzw. unteren Kappe (9) versehen, die durch Schweißen oder ähnliches befestigt sind. Das Innere des Mantels (2) ist in mindestens zwei Zonen (A und B) für das Wärmeableitungsmedium unterteilt, und zwar durch die Montage mindestens einer perforierten Platte (10) in der gewünschten Position; durch die Öffnungen (11) der Platte werden die Reaktionsröhren (3) hindurchgeführt. Wie auf Abb. 1 und 2 gezeigt wird, berührt die perforierte Abschirmplatte (10) die durch sie hindurchführenden Reaktionsröhren (3) nicht direkt. Die Außenfläche der Reaktionsröhre (3) und die Innenkante der Öffnungen (11) haben einen Abstand von 0,2 bis 5 mm voneinander. Das Vorhandensein dieses Abstands ist wichtig. Werden die Reaktionsröhren (3) und die Abschirmplatte (10) nämlich geschlossen oder

ohne dazwischenliegende Lücke angeordnet, kommen die Reaktionsröhren (3) und die Abschirmplatte (10) in einen unerwünschten Kontakt miteinander, so daß es zu Abrieberscheinungen kommt, hervorgerufen durch die Wärmeverformung der Reaktionsröhren (3) oder der Abschirmplatte (10) infolge des Temperaturunterschieds zwischen den Zonen A und B oder aber durch häufige Erwärmung oder Abkühlung im Reaktor. Außerdem ist die Herstellung des Reaktors mühsam und teuer. Auf der anderen Seite aber erschweren zu breite Lücken die Temperatursteuerung, da die Menge des sich zwischen den Zonen A und B bewegendes Wärmeableitungsmediums zunimmt. Nach unseren Erfahrungen ist ein Abstand zwischen der Außenfläche der Reaktionsröhre (3) und der Innenkante der Öffnungen (11) in Abschirmplatte (10) zwischen 0,2 und 5 mm erforderlich, bevorzugt jedoch 0,3 - 1 mm, wodurch eine zufriedenstellende Temperatursteuerung ohne nennenswerte Übergänge des Wärmeableitungsmediums zwischen den Zonen A und B möglich ist.

Das Wärmeableitungsmedium für den Wärmeaustausch wird an die Außenseite (12) des Reaktionsröhrenbündels (Mantelseite) im Reaktor (1) herangeführt, um die Reaktionstemperatur in den Reaktionsröhren konstant zu halten; das Medium für den Wärmeaustausch wird über eine Spiralpumpe oder Axialstrompumpe (13 und 14) von den Eintrittsöffnungen (15 und 16) sowie durch die ringförmigen Zuleitungen (17 und 18) in die Zone A bzw. B eingeführt. Danach wird es durch die Ringleitungen (19 und 20) sowie über die Austrittsöffnungen (21 bzw. 22) entleert und den Wärmeaustauschern (oder Erwärmungseinrichtungen) (25 und 26) zur Kühlung (oder Erwärmung) zugeführt und danach wieder im Umlauf gebracht.

Das Umlaufverfahren des Wärmeableitungsmediums ist in keiner Weise auf die vorgenannte Art beschränkt. Falls der Temperaturunterschied zwischen den Zonen A und B sehr groß ist, kann die Beibehaltung und Steuerung der Reaktionstemperatur erleichtert werden, indem man die seitlichen Strömungsrichtungen des Wärmeableitungsmediums an der Abschirmplatte (10) einander angleicht,

und zwar durch Einleitung des Wärmeableitungsmediums durch Austritt (22) in die Zone B, wogegen das Wärmeableitungsmedium von Eintritt (15) in die Zone A geleitet wird. Es ist auch möglich, einen Strömungssteuermechanismus in jedem der Umlaufsysteme vorzusehen und somit die Temperatursteuerung in jeder Temperaturzone zu erleichtern; dabei kann eine der Kühleinrichtungen (oder Erwärmungseinrichtungen) (25 und 26) eingespart werden, wenn vorher bekannt ist, ob der Ablauf in den Zonen A bzw. B exotherm (oder endotherm) ist, wenn die sich zwischen den Zonen A und B bewegendende Menge Wärmeableitungsmedium sowie die Umlaufmenge Wärmeableitungsmedium durch die Umlaufsysteme der Pumpen (13 und 14) vorher bekannt sind.

Man kann mehr als eine Abschirmplatte (10) einsetzen, falls eine strengere Temperaturkontrolle für die Zonen A und B erforderlich ist. Hat der Reaktor einen großen Durchmesser und somit viele Reaktionsröhren, wird empfohlen, die Strömungsrichtung des Wärmeableitungsmediums durch Prallplatten (27) zu ändern und damit den Wirkungsgrad des Wärmeaustauschs zu steigern.

Es wird mindestens eine Katalysatorenart in Granulatform - etwa als Kügelchen, Pellets oder unregelmäßig - in die Reaktionsröhre (3) gegeben und das Einsatzgas dem Reaktor (1) durch die Leitung (28) zugeführt; das Gas kommt mit dem Katalysator in der Reaktionsröhre (3) in Berührung und veranlaßt die Oxidationsreaktion. Zwischen der Reaktionswärme, die sich während der Reaktion gebildet hat, und dem Wärmeableitungsmedium findet ein Austausch statt, wodurch die Katalysatorschicht auf einer vorher-bestimmten Temperatur gehalten wird. Das Reaktionsgemisch mit den gewünschten Produkten wird durch die Leitung (29) dem Sammler, der Rückgewinnung und den Reinigungsstufen zugeführt. Bei den vorgenannten Reaktionsstufen kann das Ausgangsmaterial von der anderen Seite durch Leitung (29) aufgegeben, durch die Reaktionsröhre (3) und anschließend durch die Leitung (28) abgegeben werden.

Abbildung 3 zeigt eine weitere Ausführungsart der Erfindung, und zwar als Senkrechtschnitt durch einen Teil der Abschirmplatte

(30), wobei durch die an die Reaktionsröhren (33) befestigten ringförmigen Rippen (34) kein nennenswerter Übergang des Wärmeableitungsmediums zwischen den Zonen A und B stattfindet. Sie ist so konstruiert, daß das Wärmeableitungsmedium übertreten kann, indem man den Abstand zwischen der Außenwand der Reaktionsröhre (33) und der Innenkante der Öffnungen (31) in der Abschirmplatte (30) auf 0,2 - 5 mm hält. Das Vorhandensein dieses Abstands ist wichtig, und falls Reaktionsröhre (33) und Abschirmplatte (30) zu stark gegeneinander abgeschlossen oder aneinander befestigt sind, geraten beide Teile in einen unerwünschten Kontakt miteinander, und es tritt Abrieb auf, wenn der Temperaturunterschied zwischen den Zonen A und B groß ist oder häufig eine Erwärmung oder Abkühlung im Reaktor stattfindet. Außerdem ist die Herstellung des Reaktors mühsam. Auf der anderen Seite ist es unnötig und nachteilig, einen übermäßig breiten Spalt vorzusehen. Da der Abstand zwischen zwei benachbarten Reaktionsröhren im gewöhnlichen Röhrensystemreaktor auf 6 - 30 mm festgesetzt ist, wird der Abstand zwischen Abschirmplatte und Reaktionsröhre dadurch zwangsläufig eingeschränkt.

Die Rippe ist dergestalt an die Reaktionsröhre befestigt, daß sie den genannten Abstand überdeckt, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Der Abstand zwischen Rippe und Abschirmplatte ist auf 0,2 bis 5 mm festgesetzt, bevorzugt jedoch 0,3 bis 1 mm, wodurch kein nennenswerter Übergang des Wärmeableitungsmediums zwischen den Zonen A und B stattfindet und die Temperatur für jede der beiden Reaktionstemperaturzonen zufriedenstellend gesteuert werden kann.

Die Rippe kann parallel zur Abschirmplatte oder aber so an die Reaktionsröhre (43) befestigt werden, daß das obere Ende der Rippe (44) nach Abb. 4 näher an der Abschirmplatte liegt. Die Rippe (44) kann entweder über oder unter der Abschirmplatte (40) befestigt werden, oder die Rippen (54) können, wie in Abb. 5 gezeigt, so an die Reaktionsröhre (53) befestigt werden, daß sie alternativ über bzw. unter der Abschirmplatte (50) angeordnet sind. Der vorgenannte Abstand von 0,2 bis 5 mm, bevorzugt jedoch 0,3 bis 1 mm, wird bis zu einem gewissen Grad durch die Art des eingesetzten Wärmeableitungsmediums beeinflusst.

Wird ein stark viskoses Medium, z.B. Schmelzsalz (in der Hauptsache aus einem Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumnitrit bestehend) verwendet, ist die Reaktionstemperatur hoch, und die Menge an durch den Spalt übertretenden Wärmeableitungsmediums kann gering sein, auch wenn der Abstand recht breit ist. Bei der Verwendung anderer Wärmeableitungsmedien, etwa Phenyläther (z.B. "Dowtherm") und Polyphenyl (z.B. "Therm S"), wird dagegen empfohlen, den Abstand ein wenig enger zu wählen, und zwar auch für eine Reaktionstemperatur, die niedriger ist als bei Verwendung von Schmelzsalzen.

Nach dieser Erfindung können außer dem vorgenannten Medium auch heißes Öl, Naphtalin-Derivate (S.K. Öl), Quecksilber und ähnliches verwendet werden.

Obwohl das Verfahren nach dieser Erfindung auf jede exotherme, katalytische Dampfphasenoxidation angewandt werden kann, eignet es sich dennoch vor allem für die katalytische Dampfphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, einschl. verschiedener Herstellungsverfahren wie: Oxidation von Naphtalin oder O-Xylon in Phtalsäureanhydrid, Oxidation von Benzol, Butylen oder Butadien in Maleinsäureanhydrid, Oxidation von Propylen in Acrolein oder Acrylsäure oder Oxidation von Äthylen in Äthylenoxid, Ammoxidation von Propylen in Acrylnitril, Oxidation von Isobutylen in Methacrolein oder Methacrylsäure, Ammoxidation von Isobutylen in Methacrylnitril, Ammoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol in aromatische Nitrile wie Benzonitril und Phtalonitril, Oxidation von Naphtalin in Naphtochinon und Oxidation von Anthrazen in Anthrachinon. Bei diesen Reaktionen werden die Kohlenwasserstoffe und der Molekularsauerstoff - falls erforderlich, neben einem Träggas - dem Reaktor zugeführt und in das gewünschte Produkt oxidiert.

Die katalytische Dampfphasenoxidation läßt sich somit außerordentlich leicht mit dem nach dieser Erfindung spezifizierten Reaktor durchführen. Wie bereits erwähnt, stellten wir aufgrund unserer

Erfahrungen fest, daß der nach dieser Erfindung definierte Reaktor sich nicht nur bestens zur Durchführung der Oxidation in Sequenzen eignet, sondern daß ein bis maximal 100°C betragender Temperaturunterschied zwischen dem Wärmeableitungsmedium in jeder einzelnen Zone eingestellt werden kann. Der Temperaturunterschied zwischen dem Wärmeableitungsmedium in den einzelnen Zonen beträgt also zwischen $0 - 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugt aber $0 - 80^{\circ}\text{C}$. Was die Notwendigkeit des vorgenannten Temperaturunterschieds von 0°C anbelangt, so gibt es den Fall, daß zwei oder mehr nacheinander ablaufende Reaktionen, deren Reaktionswärme jeweils sehr unterschiedlich ist, sehr gut bei fast identischer Temperatur ablaufen können, indem man lediglich die Durchflußleistungen der Wärmeableitungsmedien in jeder einzelnen Zone des Reaktors nach dieser Erfindung steuert. Dies bedeutet ferner, daß zu Beginn der Reaktion - selbst dann, wenn mehrere 'zig Grad Celsius Temperaturunterschied erforderlich sind - die Aktivität des Katalysators sich im Laufe der Zeit allmählich verändert und der Temperaturunterschied zwischen den beiden Zonen abnimmt, bis daß es schließlich manchmal zu einer Umkehrung kommt.

Bei der Erzeugung von Phtalsäureanhydrid aus O-Xylol oder Naphtalin zum Beispiel, wo zwei Reaktionstemperaturzonen A und B angewendet werden, wird eine Temperatur zwischen 300 und 400°C in der ersten Stufe und eine Temperatur zwischen 350 und 450°C in der nachfolgenden Stufe angewandt, so daß der Temperaturunterschied zwischen 30 und 60°C gehalten werden muß, sofern ein Katalysator der gleichen Zusammensetzung verwendet wird. Dieser Forderung kann leicht entsprochen werden. Bei der Oxidation von Benzol, Butylen oder Butadien in Maleinsäureanhydrid beträgt - bei zwei Reaktionstemperaturzonen A und B - die Temperatur der ersten Stufe $320 - 400^{\circ}\text{C}$ und diejenige der nachfolgenden Stufe $350 - 450^{\circ}\text{C}$; der Temperaturunterschied muß zwischen 20 und 50°C gehalten werden. Auch dieser Forderung kann ohne weiteres entsprochen werden.

Zufriedenstellende Ergebnisse lassen sich auch erzielen, wenn das Verfahren nach dieser Erfindung mit zwei oder mehr verschiedenartig zusammengesetzten Katalysatoren abläuft, da dann die Reaktion bei Reaktionstemperaturen ablaufen kann, die dem Verhalten der einzelnen Katalysatoren besser angepaßt sind.

Charakteristisch für diese Erfindung ist die Feststellung, daß das Verfahren nach der Erfindung auch für die katalytische Phasenoxidation geeignet ist, z.B. für eine voraufgehende Oxidation von Propylen in Acrolein und eine nachfolgende Oxidation von Acrolein in Acrylsäure, wobei die Reaktionstemperatur in jeder der Reaktionszonen um 50 bis 100° C auseinanderliegen kann.

Beispiel 1:

O-Xylol wurde katalytisch durch Luft in der Dampfphase in Phtalsäureanhydrid oxidiert, und zwar in einem vertikalen Röhrensystem reaktor nach Abb. 1, in dem 24 Stahlröhren von 4 m Länge, 25,0 mm lichte Durchmesser und 29,0 mm Außendurchmesser montiert sind; eine Abschirmplatte ist in halber Höhe des Reaktors montiert, und der Abstand zwischen den durch die Abschirmplatte geführten Reaktionsröhren und der Abschirmplatte wurde auf etwa 0,6 mm eingestellt. Der bei dieser Oxidationsreaktion verwendete Katalysator wurde in Übereinstimmung mit der Beschreibung des Beispiel 1 im US-Patent 3 926 846 hergestellt und hatte folgende Zusammensetzung: V_2O_5 : TiO_2 = 2,1 : 97,9 auf Gewichtsbasis bzw. auf der Basis des Gesamtgewichts von V_2O_5 und TiO_2 : 0,49 Gewichtsprozent P_2O_5 , 0,146 Gewichtsprozent K_2O und 0,25 Gewichtsprozent Nb_2O_5 . Die Porosität des Katalysators wurde durch ein Quecksilberporosimeter gemessen, und das Porenvolumen der Porendurchmesser von 0,10 - 0,45 Micron betrug 86 % des gesamten Porenvolumens mit Durchmessern unter 10 Mikron.

Der auf diese Weise hergestellte Katalysator wurde mit 1.500 cm³ je Reaktionsröhre aufgegeben, so daß sich eine 3 m dicke Katalysatorschicht ergab, wovon 1 m der Gesamtschicht sich in der Temperaturzone der ersten Stufe (A) und die restlichen 2 m sich

in der Temperaturzone der zweiten Stufe (B) befanden.

Während der ersten Reaktionsstufe wurde die Schmelzsalztemperatur an der Mantelseite des Reaktors auf 355° C in Temperaturzone A bzw. auf 375° C in Temperaturzone B gehalten; die Reaktion begann bei einer Konzentration von 20 (l) Luft/O-Xylol (g) und einer Raumgeschwindigkeit (S.V.) von 4.000 Stunden⁻¹. Die Reaktion wurde anschließend ein Jahr lang fortgesetzt, wobei die Temperatur in beiden Temperaturzonen A und B gesteuert wurde, so daß sich eine optimale Ausbeute an Phtalsäureanhydrid ergab. Die Ergebnisse werden in Tafel 1 gezeigt. Dort ist die Ausbeute an Phtalsäureanhydrid in Gewichtsprozent-Basis des eingesetzten O-Xylols ausgedrückt. Die Gaskonzentration (G.C.) bezieht sich auf die Konzentration Luft (l)/O-Xylol (g).

Tafel 1

Abgelaufene Zeit	Reaktionstem- peratur °C		Raumge- schwin- digkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskon- zentra- tion (l/g)	Ausbeute an Phtalsäure- anhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	355	375	4.000	20	115,3
nach 3 Monaten	355	375	4.000	20	115,0
nach 6 Monaten	357	375	4.000	20	114,5
nach 12 Monaten	359	375	4.000	20	114,1

Vergleichendes Beispiel 1:

Die Reaktion wurde über 12 Monate aufrechterhalten, wobei der gleiche Katalysator wie in Beispiel 1 und die gleiche Reaktorgröße wie in Beispiel 1, ohne Abschirmplatte, eingesetzt wurden, so daß nur eine einzige Temperaturzone vorhanden war. Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse werden in Tafel 2 aufgeführt.

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C	Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phtalsäureanhydrid (Gew.-%)
zu Beginn	370	4.000	20	112,8
nach 3 Monaten	375	4.000	20	112,1
nach 6 Monaten	381	4.000	20	110,4
nach 12 Monaten	390	4.000	20	105,9

Beispiel 2:

Die Reaktion erstreckte sich über 12 Monate. Man setzte den gleichen Katalysator und den gleichen Reaktor wie für Beispiel 1 ein und erhöhte die Gaskonzentration auf 16 (l) Luft/O-Xylol (g). Die Reaktionsbedingungen sowie die Ergebnisse werden in Tafel 3 gezeigt.

Tafel 3

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phtalsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	360	380	4.000	16	114,5
nach 3 Monaten	363	380	4.000	16	113,9
nach 6 Monaten	365	383	4.000	16	113,5
nach 12 Monaten	368	389	4.000	16	113,0

Vergleichendes Beispiel 2:

Die Reaktion erstreckte sich über drei Monate, wobei die Gaskonzentration im vergleichenden Beispiel 1 auf 16 (l) Luft/O-Xylol (g) erhöht wurde. Die Reaktionsbedingungen sowie die Ergebnisse gehen aus Tafel 4 hervor.

Tafel 4

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C	Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phtalsäureanhydrid (Gew.-%)
zu Beginn	380	4.000	16	104,1
nach 3 Monaten	407	4.000	16	97,7

Beispiel 3:

Phtalsäureanhydrid wurde nach dem Verfahren des Beispiels 1 und unter Einsatz von zwei Katalysatorarten erzeugt. Die Katalysatoren wurden nach den Beschreibungen von Beispiel 1 des US-Patents 4 046 780 hergestellt. Der Katalysator für die erste Stufe wurde mit einer katalytisch aktiven Substanz folgender Zusammensetzung hergestellt:

$V_2O_5 : TiO_2 : Nb_2O_5 : P_2O_5 : K_2O : Na_2O = 2 : 98 : 0,25 : 1,02 : 0,15 : 0,1$ (Gewichtsbasis). Die Porenverteilung des Katalysators wurde durch ein Quecksilber-Porosimeter gemessen. Das Porenvolumen der Porendurchmesser von 0,15 bis 0,45 Mikron belief sich auf 88 % des gesamten Porenvolumens der Poren mit einem Durchmesser unter 10 Mikron; dies wird im weiteren als 88 % Porenvolumen von 0,15 - 0,45 Mikron bezeichnet. Der Katalysator wurde in der ersten Stufe eingesetzt.

Dann wurde ein weiterer Katalysator für die nachfolgende Stufe mit einer katalytisch aktiven Substanz folgender Zusammensetzung hergestellt:

$V_2O_5 : TiO_2 : Nb_2O_5 : P_2O_5 : K_2O : Na_2O = 2 : 98 : 0,25 : 1,3 : 0,15 : 0,1$ (Gewichtsgrundlage); 87 % des Porenvolumens betrug 0,15 - 0,45 Mikron.

Diese Katalysatoren wurden in die Reaktionsröhren des gleichen Reaktors wie in Beispiel 1 wie folgt eingesetzt: der Katalysator der zweiten Stufe wurde auf 1,5 m Länge in der Temperaturzone B und der Katalysator der ersten Stufe auf 1,5 m Länge in der Temperaturzone A eingesetzt. Dann lief die Reaktion ab. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse gehen aus Tafel 5 hervor.

Tafel 5

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phtalsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	360	375	3.500	16,6	117,2
nach 3 Monaten	365	375	3.500	16,6	117,0
nach 6 Monaten	370	375	3.500	16,6	116,9

Beispiel 4:

Maleinsäureanhydrid wurde aus Benzol im gleichen Reaktor wie nach Beispiel 1 erzeugt. Der für diese Oxidation eingesetzte Katalysator wurde nach den Beschreibungen von Beispiel 1 im US-Patent 4 036 780 hergestellt. Der entsprechende Katalysator bestand aus einer katalytisch aktiven Substanz folgender Zusammensetzung: $V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5 : Na_2O = 1 : 0,40 : 0,015 : 0,06$ (Molekularverhältnis).

Dieser Katalysator wurde mit 1.500 cm^3 je Reaktionsröhre aufgegeben, so daß sich eine Katalysatorschicht von 3 m ergab.

Während der ersten Reaktionsphase wurde die Temperatur in Temperaturzone A auf 345°C und in Temperaturzone B auf 370°C gehalten; die Reaktion begann bei einer Gaskonzentration von 22 (l) Luft/Benzol (g) und bei einer Raumgeschwindigkeit von $2.500 \text{ Stunde}^{-1}$ (NTP). Die Reaktion wurde über 12 Monate fortgesetzt, wobei die Temperaturen in den Zonen A und B gesteuert wurden, so daß sich eine optimale Ausbeute an Maleinsäureanhydrid ergab. Die Ergebnisse sind in Tafel 6 aufgeführt.

Tafel 6

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, $^\circ\text{C}$		Raumgeschwindigkeit (Stunde^{-1})	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Maleinsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	345	370	2.500	22	94,2
nach 3 Monaten	347	370	2.500	22	92,8
nach 6 Monaten	350	372	2.500	22	93,0
nach 12 Monaten	355	375	2.500	22	92,7

Vergleichendes Beispiel 3:

Die Reaktion wurde mit dem gleichen Katalysator wie in Beispiel 4 und mit einem Reaktor gleicher Größe wie in Beispiel 4 durchgeführt, worin keine Abschirmplatte montiert war, so daß es eine einzige Temperaturzone unter den Reaktionsbedingungen nach Tafel 7 gab. Die Ergebnisse gehen aus Tafel 7 hervor.

Tafel 7

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C	Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Maleinsäureanhydrid (Gew.-%)
zu Beginn	370	2.500	22	93,2
nach 3 Monaten	378	2.500	22	90,0
nach 6 Monaten	385	2.500	22	85,3
nach 12 Monaten	390	2.500	22	81,7

Beispiel 5:

Acrylsäure wurde durch Oxidation von Propylen im gleichen Reaktor wie für Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Länge eines Reaktionsrohrs 6 m betrug. Als Katalysatoren wurden eingesetzt: ein Katalysator für die erste Stufe zur Erzeugung von Acrolein aus Propylen, hergestellt nach den Beschreibungen in Beispiel 1 des US-Patents 3 825 600, außerdem ein Katalysator für die zweite Stufe zur Oxidation des Acrolein in Acrylsäure, hergestellt nach den Beschreibungen in Beispiel 1 von US-Patent 3 833 649. Der Katalysator der ersten Stufe war ein Oxidationskatalysator, der außer Sauerstoff folgendes enthielt: $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{W}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1,35}\text{K}_{0,06}$ im Atomverhältnis; der Katalysator der zweiten Stufe war ein auf einem Träger aufgebrachter Oxidationskatalysator mit folgender Metallzusammensetzung: $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,6}\text{Cu}_{2,2}\text{Cr}_{0,6}\text{W}_{2,4}$.

Zunächst wurde der Katalysator der zweiten Stufe mit 1.250 cm³ je Reaktionsröhre in die Temperaturzone B aufgegeben, so daß sich eine Schichthöhe von 2,5 m bildete. Danach wurde 250 cm³ kugelförmiges Alundum auf 5 mm Durchmesser zur Abkühlung des Reaktionsgases dazugefüllt, und zwar so, daß die Oberkante mit der Ebene der Abschirmplatte abschloß. Danach wurde der Katalysator der ersten Stufe darübergerfüllt, so daß sich eine Schicht von 2,4 m Länge ergab. Über den Katalysator der ersten Stufe wurde ein Gasgemisch mit einer Reaktionsgaszusammensetzung von 7,0 Vol.-% Propylen, 12,6 Vol.-% Sauerstoff, 10,0 Vol.-% Dampf und der Rest in hauptsächlich Stickstoff enthaltendem Träggas geleitet, und

zwar mit einer Raumgeschwindigkeit (S.V.) von $1.350 \text{ Stunde}^{-1}$ (NTP). Die Reaktion wurde eingeleitet und die Temperatur während des Anfangsstadiums der Reaktion in der Temperaturzone A auf 320°C und in der Temperaturzone B auf 255°C gehalten. Die Reaktion wurde über 12 Monate fortgesetzt und die Temperatur in beiden Temperaturzonen, A und B, so gesteuert, daß die optimale Ausbeute an Acrylsäure erzielt wurde. Die Ergebnisse gehen aus Tafel 8 hervor.

Tafel 8

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, $^{\circ} \text{C}$		Raumgeschwindigkeit am ersten Katalysator (Stunde^{-1})	Gaskonzentration (Molekular-%)	Ausbeute an Acrylsäure nach einem Durchgang (Molekular-%)
	A	B			
zu Beginn	320	255	1.350	7	86,5
nach 3 Monaten	320	260	1.350	7	86,9
nach 6 Monaten	320	266	1.350	7	87,5
nach 12 Monaten	320	270	1.350	7	88,0

VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN DAMPFPHASENOXIDATION,
MIT ENTSPRECHENDEM REAKTOR

ZUSAMMENFASSUNG DER OFFENLEGUNG

Verfahren zur katalytischen Dampfphasenoxidation, unter Einsatz eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors mit Mantel, in dem ein aus zahlreichen Röhren bestehendes Röhrenbündel - mit wenigstens einer Art Oxidationskatalysator gefüllt - in einem Mantel angeordnet ist. Diese Röhren werden durch die Öffnungen geführt, die in wenigstens einer perforierten Abschirmplatte eingelassen sind, durch die das Innere des Mantels in mindestens zwei Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium dergestalt geteilt ist, daß die einzelnen, durch die perforierte Abschirmplatte geführten Röhren nicht direkt mit der Platte in Berührung kommen, sondern die Außenwandung der Röhre und die Innenkante der Öffnung einen Abstand von 0,2 bis 5 mm zueinander haben. Durch das Verfahren wird den Reaktorröhren Einsatzgas zugeführt, wobei die exotherme, katalytische Dampfphasenoxidation abläuft und die Temperaturen für das Wärmeableitungsmedium in jeder der Zonen so gesteuert wird, daß der Temperaturunterschied zwischen den beiden Zonen zwischen 0 und 100° C gehalten werden kann.

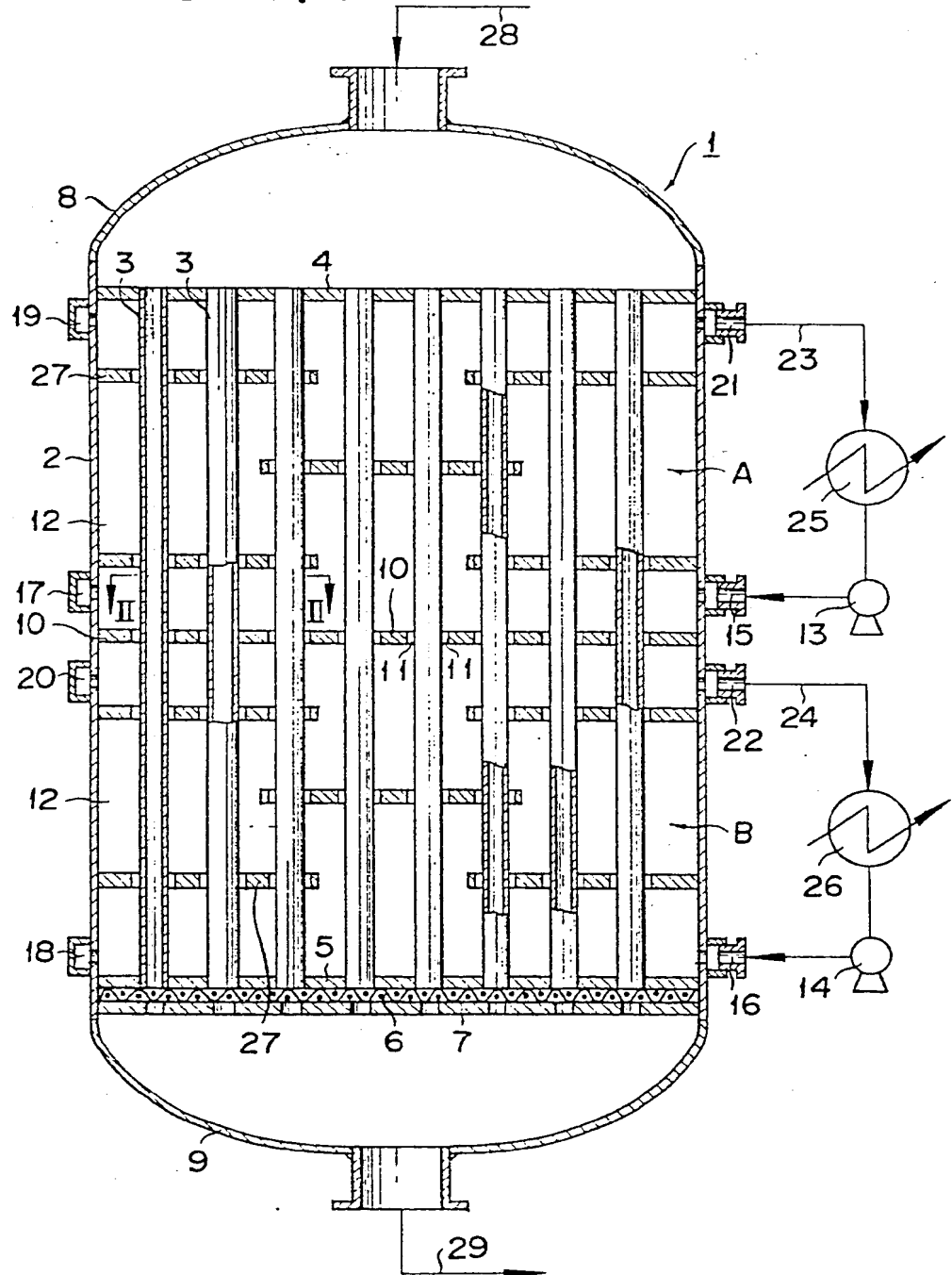
- 23 -
Leerseite

-25-
2830765

Nummer:
Int. Cl.2:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

28 30 765
B 01 J 8/02
13. Juli 1978
31. Januar 1980

FIG. 1



909885/0102

FIG. 2

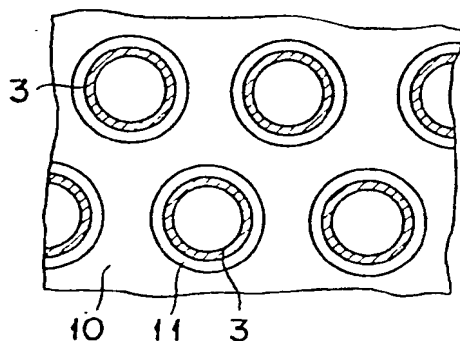


FIG. 3

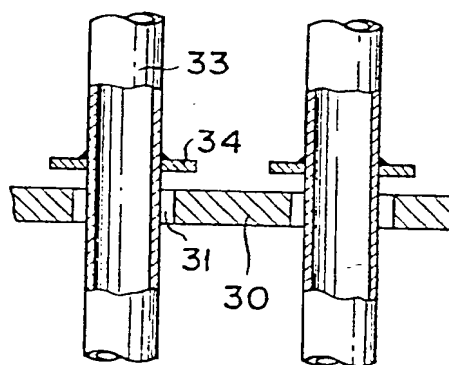


FIG. 4

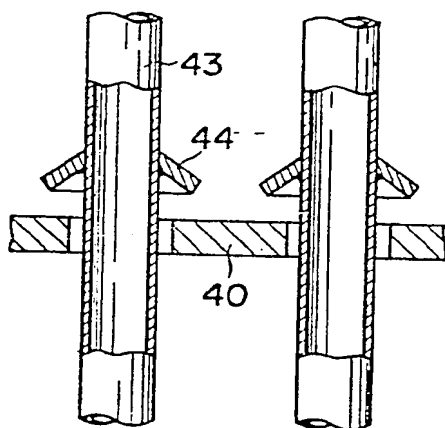
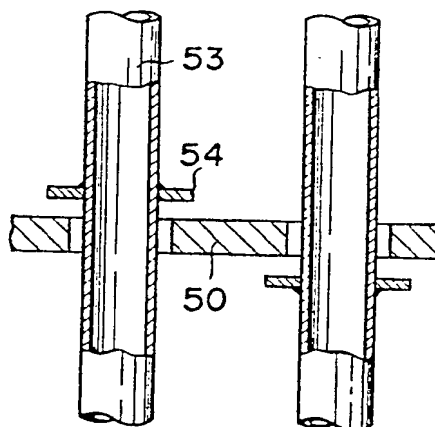


FIG. 5



English translation of DE 28 30 765 A1

PROCESS FOR CATALYTIC VAPOR PHASE
OXIDATION AND REACTOR USED THEREFOR

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A process for catalytic vapor phase oxidation which comprises using a fixed-bed shell and tube heat exchange type reactor in which a bundle of a multiplicity of tubes filled with at least one type of oxidizing catalyst are disposed in a shell and these tubes are passed through the apertures formed in at least one perforated shield plate to partition the inside of the shell into at least two heat transfer medium feed zones and in such a manner that each of the tubes passing through the perforated shield plate is not in direct contact with the shield plate but the outer surface of the tube and the inner surface of the aperture are spaced apart by a distance of between 0.2 - 5 mm, supplying feed gas to the tubes of the reactor, and conducting exothermic catalytic vapor phase oxidation while controlling the temperature for the heat transfer medium in each of the zones so that the temperature difference between each of the zones can be maintained between 0° - 100°C.

This invention relates to a process for catalytic vapor phase oxidation and a reactor used therefor and, in particular, to a process for catalytically oxidizing hydrocarbons in vapor phase using a fixed bed multi-tubular heat exchange type reactor. More specifically, it concerns a structure of a multi-tubular heat exchange type reactor which can keep a catalyst used therein at optimum reaction conditions and restrict the generation of hot spots (abnormal local heating in catalyst layers), upon exothermic catalytic vapor phase oxidation of hydrocarbons, and a method of using such a reactor.

Catalytic vapor phase oxidations are generally highly exothermic and it is thus very important to control the reaction temperature within a certain range and restrict the generation of hot spots in the reaction zones, which imposes great efforts on those skilled in the art. No satisfactory control of the catalytic reaction temperature with the catalysts can be attained only with the uniform circulation of heat transfer medium in a reactor and hot spots appear frequently to result in excess oxidation locally in the reactor, particularly where the oxidation reaction has to be proceeded sequentially to convert starting materials into end products such as in the oxidation of naphthalene or o-xylene into phthalic anhydride, oxidation of benzene, butylene or butadiene into maleic anhydride, oxidation of propylene into acrolein or acrylic acid, oxidation of ethylene into ethylene oxide, ammoxidation of propylene into acrylonitrile, ammoxidation of aromatic hydrocarbons such as toluene and

xylylene into aromatic nitriles such as benzonitrile, phthalonitrile and the like. As the result undesired combustion reaction is increased to lower the yield of the aimed products. In addition, since the catalysts are always exposed locally to high temperature by the presence of the hot spots, the life of the catalysts is decreased in that portion to result in disadvantages.

Various counter measures have been employed in order to overcome the foregoing disadvantages in the vapor phase oxidation. As one of the most popular methods, the diameter of catalyst filled tube is decreased in order to increase the heat transfer rate per unit volume of the catalyst. This method is, however, defective in that the number of the filled tube is increased and it increases the fabrication cost of the reactor, as well as takes much time for the charging and discharging of the catalyst.

In other effective methods proposed so far, catalyst layer is diluted with an inert substance or, as disclosed in Japanese Published Unexamined Patent Application No. 85485/1973, generation of hot spots is restricted by the insertion of cylindrical material containing closed cavity in the center at the cross section of a reaction tube filled with the catalyst entirely or partially in the axial direction of it thereby providing a space in which no catalyst is present and no reaction mixture passes through. This method is, however, defective in that the cost is inevitably increased by so much as the substantially inert material is contained. It has a further defect that recovery of useful metal components from

the catalyst removed from the reactor after the degradation of the catalytic activity is very laborious to lower the recovery efficiency.

5 A further effective method suppresses the temperature rise in the hot spots by gradually increasing the activity of the catalyst from the inlet to the outlet in the reaction tube. This method, however, requires at least two types of catalysts of different catalytic activities, and no optimum reaction temperatures can be selected for respective catalysts charged in each of the layers. Moreover, if these catalysts show different degrees of aging changes in their catalytic activities, control and keeping of the optimum reaction temperatures are further difficult to inevitably lower the over all yield for the desired products.

15 A still further effective method is proposed as disclosed in U. S. Patent No. 3,147,084 and in German Laid Open Patent Publication No. 2,513,405 wherein a shell of a multi-tubular heat exchange type reactor is entirely partitioned with a shield plate into two heat transfer medium feed zones and reaction is carried out while circulating heat transfer medium at different temperatures in each of the zones. It is, however, very difficult in this method to insert as many as several thousands of reaction tubes into a perforated plate used as the shield plate in the reactor, and those portions between the perforated plate and the reaction tubes that are contacted by the heat expansion of the tubes are abraded by the pulsation of the heat transfer medium to cause corrosion and destruction unless the reaction tubes and

the perforated plate are secured to each other by welding or expanding the diameter of the reaction tubes. The above securing fabrication however requires troublesome works such as accurate perforation, welding and diameter expansion over several thousands of portions.

It is, accordingly, an object of this invention to provide an improved process of catalytic vapor phase oxidation and a reactor used therefor.

It is another object of this invention to provide a process of catalytic vapor phase oxidation in which catalyst is kept at its optimum reaction conditions and an apparatus used therefor.

It is a further object of this invention to provide a structure of a multi-tubular heat exchange type reactor capable of restricting the generation of hot spots and a method of using such a reactor.

These objects of this invention can be attained by the catalytic vapor phase oxidation process which comprises using a fixed-bed shell and tube heat exchange type reactor in which a bundle of multiplicity of tubes filled with at least one type of oxidation catalyst is disposed in a shell and these tubes are passed through the apertures perforation in at least one perforated shield plate to partition the shell into at least two heat transfer medium feed zones in such a way that each of the tubes passed through the perforated shield plate is not in direct contact with the shield plate but the outer surface of the tubes and the inner surface of the apertures are spaced apart with a distance between 0.2 - 5 mm ,

feeding feed gas to the tubes of the reactor, and conducting the exothermic catalytic vapor phase oxidation while controlling the temperatures of the heat transfer medium in each of the zones partitioned by the shield plate so that the temperature difference therebetween is kept within the range between 0° - 100°C.

In order to obtain high yield an improved reactor for varying reaction temperatures corresponding to reaction stages has hitherto been proposed (Japanese Published Unexamined Patent Application No. 80473/1973.) However, settlement of the temperature described in the Patent Application No. 80473/1973 is to carry out the reaction smoothly by providing a controller in a circulation mechanism of the heat transfer medium, so it is difficult to obtain almost shielded reaction temperature zones as in the present invention. In the above process it is rather proposed to provide reaction zones wherein the heat transfer mediums are completely separated each other as a means for obtaining such shielded reaction temperature zones. Therefore, it is clear that the present invention relates to a simple and economical reactor having a novel constitution in stead of a conventional one.

The reactor specified as foregoings in the process of the present invention has an advantage in that the structure is simple to make the fabrication process simplified and reduce the fabrication cost and, in addition, it has a further feature as detailed hereinafter, that no substantial heat distortion is generated. The use of this reactor in catalytic vapor phase oxidation enables to control the

temperature of the heat transfer medium in the catalyst layer region where exotherm is most significant to a lower level than the temperature for the heat transfer medium in other region to restrict the exotherm in the hot spots. This enables to increase the conversion rate of the feed gas to be oxidized in the succeeding zone substantially to 100% and thus permits most effective utilization of the catalyst. Particularly, the use of the above reactor according to this invention in the catalytic vapor phase reaction where the reaction is proceeded sequentially, restricts useless combustion caused by the over oxidation in the hot spots to ensure improved yield in the desired products and enables to increase the concentration of the starting material as compared with that in the conventional catalytic vapor phase reaction. The reaction where catalysts and reaction temperatures are different in each of the reaction steps and, hence, two or more reactors have been required so far can be conducted with only one reactor by the process according to this invention. Moreover, this invention provides a further merit that the catalyst life is prolonged astonishingly.

This invention will be understood best in connection with the accompanying drawings, wherein :

Fig. 1 is a vertical cross sectional view of a reactor for carrying out the process of this invention;

Fig. 2 is a cross sectional view of a part taken along line II-II in Fig. 1;

Fig. 3 is a cross sectional view of a part of the shield plate mounting portion in another embodiment of this

invention;

Fig. 4 is a cross sectional view of a part of the shield plate mounting portion in still another embodiment of this invention; and

5 Fig. 5 is a cross sectional view of a part of the shield plate mounting portion in a still further embodiment of this invention.

Fig. 1 shows one example of a fixed-bed type shell and tube heat exchange type reactor 1, whose shell 2 contains
10 in its inside a lot of (for example several hundreds to several thousands or more) reaction tubes in a diameter, for example, of 5 - 50 mm loaded in parallel with the axis of the shell 2. Each of the reaction tubes 3 is fitted at its upper and the lower end respectively to each of the
15 apertures in tube plates 4 and 5 respectively and secured thereto by means of diameter expansion and welding. At the lower portion of the reaction tubes, are secured a wire mesh screen 6 for the prevention of catalyst falling and a perforated plate 7 to the shell 2 by means of welding and the like. The
20 shell 2 is secured at its upper and the lower ends with a front cap 8 and a rear cap 9 by means of welding or the like. The inside of the shell 2 is divided into at least two heat transfer medium zones A and B by the disposition of at least one perforated plate 10 at a desired position, to the apertures
25 11 of which are passed through the reaction tubes 3. As shown in Fig. 1 and Fig. 2, the perforated shield plate 10 is not in direct contact with each of the reaction tubes 3 passing therethrough but the outer surface of the reaction tube 3 and

the inner surface of the apertures 11 are spaced apart at a distance between 0.2 - 5 mm. The presence of the distance is important. If the reaction tubes 3 and the shield plate 10 are arranged closed or secured to each other with no gaps, the reaction tubes 3 and the shield plate 10 are undesirably contacted to each other and abraded due to the heat distortion resulted in the reaction tubes 3 or the shield plate 10 because of the temperature difference between the zones A and B, or frequent heating or cooling effected in the reactor. Moreover, the fabrication of the reactor is laborious and costly. On the contrary, too wide gap makes the temperature control more difficult as the amount of heat medium moving between the zones A and B is increased. It is required, based on our experience, that the distance between the outer surface of the reaction tube 3 and the inner surface of the apertures 11 in the shield plate 10 is between 0.2 - 5 mm and, preferably, 0.3 - 1 mm for performing satisfactory temperature control with no substantial movement of the heat transfer medium between the zones A and B.

Heat transfer medium for heat exchange is supplied to the outer side 12 of the reaction tube bundle (shell side) in the reactor 1 for keeping the reaction temperature constant in the reaction tubes and it is introduced for heat exchange, by way of a volute pump or an axial flow pump 13 and 14 from inlets 15 and 16 and through annular conduits 17 and 18 into the zones A and B respectively. Then, it is discharged through annular conduits 19 and 20 and from exits 21 and 22 respectively and sent to heat exchangers

(or heating devices) 25 and 26 for cooling (or heating) and then further circulated.

5 The method of circulating the heat transfer medium is noway limited only to the foregoing method. If the temperature difference is very great between the zones A and B, keeping and control of the reaction temperature can be facilitated by making lateral flow directions of the heat transfer medium at the shield plate 10 identical by introducing the heat medium from the outlet 22 in the zone B where the heat medium is introduced from the inlet 15 in the zone A. It is also possible to provide a flow control mechanism to each of the circulating mechanisms for facilitating the temperature control in each of the temperature zones, and either one of the heat transfer medium cooling (or heating) means 25 and 26 can be saved where exotherm (or endotherm) in the zones A and B, the moving amount of the heat transfer medium between the zones A and B and the circulating amount of the heat transfer medium by way of the circulating devices of the pumps 13 and 14 are known previously.

20 Number of the shield plates 10 may be increased to more than one where more strict temperature control is required for both of the zones A and B. It is recommended, where the reactor has a great diameter and thus a lot of reaction tubes, to change the direction of flow direction of the heat transfer medium by baffle plates 27 to thereby increase the heat exchange efficiency.

25 At least one type of catalyst in the form of granule such as in spherical, pellet and irregular form is charged

in the reaction tube 3 and the feed gas is supplied through the conduit 28 to the reactor 1 and the gas contacts the catalyst in the reaction tube 3 to conduct the oxidation reaction. The reaction heat generated in the course of the reaction is heat exchanged with the heat transfer medium to keep the catalyst layer at a predetermined temperature. The reaction mixture containing the desired products is sent through the conduit 29 to collection, recovery and purification steps. In the above reaction steps, the starting reaction material may be adversely introduced from the conduit 29, passed through the reaction tube 3 and then discharged out of the conduit 28.

Fig. 3 shows another embodiment of this invention and it shows a vertical section of a part of a shield plate 30 in which no substantial movement of the heat transfer medium is taken place between the zones A and B by annular fins 34 secured to reaction tubes 33. It is so device that the heat transfer medium can be moved by keeping the distance between the outer surface of the reaction tube 33 and the inner surface of the apertures 31 in the shield plate 30 to between 0.2 - 5 mm. The presence of the distance is important and, if the reaction tube 33 and the shield plate 30 are closed too nearly or secured to each other, the reaction tube and the shield plate are undesirably contacted and abraded where temperature difference between the zones A and B is great or frequent heating or cooling is taken place in the reactor. Moreover, fabrication of the reactor is laborious. On the contrary, it is not necessary and

disadvantageous to make the gap excessively wide. Since the distance between the reaction tube and another is selected between 6 - 30 mm in a usual multi-tubular reactor, the distance between the shield plate and the reaction tube is naturally restricted thereby.

The fin is secured to the reaction tube in such a manner as it covers the distance described above as shown in Fig. 3. The distance between the fin and the shield plate is controlled to between 0.2 - 5 mm and, preferably, 0.3 - 1 mm whereby no substantial movement of the heat transfer medium between zones A and B is effected in its circulation and the temperature for each of the reaction temperature zones can be controlled with satisfaction.

The fin may be disposed in parallel with the shield plate or it may be secured to the reaction tube 43 in such a manner that the top end of the fin 44 comes nearest to the shield plate as shown in Fig. 4. The fin 44 may be attached either above or below the shield plate 40, or as shown in Fig. 5 fins 54 may be attached to a shield plate 53 so that they alternately comes above and below the shield plate 50.

The distance above described as between 0.2 - 5 mm, preferably, 0.3 - 1 mm is somewhat influenced by the type of the heat transfer medium used. When highly viscous medium, for example, molten salt (mainly composed of a mixture of potassium nitrate and sodium nitrite) is used, the reaction temperature is high and the amount of the heat transfer medium passing through the gap can be small even if the

distance is somewhat wide. In using other heat transfer medium such as phenyl ether medium (for example "Dowtherm") and polyphenyl medium (for example "Therm S"), it is, however, desired to make the distance somewhat narrower even in a lower temperature reaction as compared with the use of the molten salts.

The heat transfer medium used in this invention include, in addition to the above medium, hot oil, naphthalene derivatives (S.K. oil), mercury and the like.

While the process of this invention can be applied to any exothermic catalytic vapor phase oxidation, it is particularly advantageous for the catalytic vapor phase oxidation of hydrocarbons including various production processes such as oxidation of naphthalene or o-xylene into phthalic anhydride, oxidation of benzene, butylene or butadiene into maleic anhydride oxidation of propylene into acrolein or acrylic acid, oxidation of ethylene into ethylene oxide, ammoxidation of propylene into acrylonitrile, oxidation of isobutylene into methacrolein or methacrylic acid, ammoxidation of isobutylene into methacrylonitrile, ammoxidation of aromatic hydrocarbons such as toluene and xylene into aromatic nitriles such as benzonitrile and phthalonitrile, oxidation of naphthalene into naphthoquinone, and oxidation of anthracene into anthraquinone. In these reactions, hydrocarbons and molecular oxygen are introduced at the co-existence of an inert gas if required into the reactor and oxidized into a desired product.

The catalytic vapor phase oxidation can thus be

5 effected with an extreme ease by using the reactor specified
in this invention. As stated above, while the reactor
defined by the present invention is best suited to the
conduction of the sequential oxidation, it has been found
based on our experience that the temperature difference
as great as 100°C at the maximum can be set between the
heat transfer medium in each of the zones. The temperature
difference between the heat transfer medium in each of
the zones is therefore between 0° - 100°C and, preferably,
10 0° - 80°C. As for the reason of necessity of the temperature
difference of 0°C specified in above, there is a case
that two or more sequential reactions having highly different
heats of reaction from each other can be advantageously carried
out at nearly the same temperature only by controlling the
15 flow rates of the heat transfer medium in each zone in the
reactor of this invention. Further, it means that at the
beginning of the reaction, even if several tens degree
centigrade of temperature difference is required, activities
of the catalyst varies gradually with the lapse of time and
the temperature difference between each zone decreases, and
20 finally the temperature difference is sometimes reversed.

25 More specifically, in the production of phthalic
anhydride from o-xylene or naphthalene using two reaction
temperature zones A and B, temperature between 300° - 400°C
is employed in the preceeding stage and the temperature
between 350° - 450°C is employed in the subsequent stage
and the temperature difference has to be kept between 30° -
60°C if the catalyst of a same composition is employed.

Such a condition can be satisfied with ease. In the oxidation of benzene, butylene or butadiene into maleic anhydride using two reaction temperature zones A and B, the temperature for the preceeding stage is at 320° - 400°C and the
5 temperature for the subsequent stage is at 350° - 450°C and it is required to maintain the temperature difference between 20° - 50°C. The above condition can also be satisfied with ease.

10 Satisfactory results can also be obtained in carrying out the process of this invention using catalysts of two or more different compositions, because the reaction can be proceeded at reaction temperatures more suited to the performance of the respective catalysts.

15 It has been found, more characteristically to this invention, that the process according to this invention is also applicable to such catalytic upon phase oxidation as comprising a preceeding oxidation of propylene into acrolein and a succeeding oxidation of the acrolein into acrylic acid where the reaction temperature in each of the reaction zones
20 is different as much as by 50° - 100°C.

Example 1

O-xylene was catalytically oxidized by air in vapor phase into phthalic anhydride using a vertical type multi-tubular reactor as shown in Fig. 1 having 24 steel
25 tubes 4 m in length, 25.0 mm in inside diameter and 29.0 mm in outside diameter, in which a shield plate is situated at the half height of the reactor and the distance between the reaction tubes passing through the shield plate and the

shield plate was adjusted to about 0.6 mm. The catalyst employed in this oxidation reaction was prepared in accordance with the description of Example 1 in USP 3,926,846 and had a catalyst composition : V_2O_5 : TiO_2 = 2.1 : 97.9 on the weight basis and, based on the total weight of V_2O_5 and TiO_2 , 0.49% by weight of P_2O_5 , 0.146% by weight of K_2O and 0.25% by weight of Nb_2O_5 . The porosity of the catalyst was measured by mercury porosimeter, and the pore volume of pore diameters of 0.10 - 0.45 micron amounted to 86% of the total volume of pores of diameters of less than 10 microns.

The catalyst thus prepared was charged by 1,500 cc per one reaction tube so as to give a 3 m catalyst layer length, 1 m of the total layer length situating a temperature zone in the preceeding Stage (A) and remaining 2 m situating in the temperature zone in the subsequent stage (B).

In the initial stage of the reaction, the temperature of the molten salt on the shell side of the reactor was maintained at 355°C in the temperature zone A and at 375°C in the temperature zone B, and the reaction was started at a concentration of 20(l) air/o-xylene(g) and at a space velocity (S.V.) of 4,000 hr^{-1} . The reaction was continued thereafter for one year while controlling the temperature in both of the temperature zones A and B so that the optimum yield was obtained for phthalic anhydride. The result are shown in Table 1. In the Table 1, the yield for phthalic anhydride is expressed by weight % basis on o-xylene supplied. The gas concentration (G.C.) is for the concentration air (l)/o-xylene (g).

Table 1

Time elapsed	Reaction temperature (°C)		S.V. (hr ⁻¹)	G.C. (l/g)	Phthalic anhydride yield (wt.)
	A	B			
Initial	355	375	4,000	20	115.3
3 month	355	375	4,000	20	115.0
6 month	357	375	4,000	20	114.5
12 month	359	375	4,000	20	114.1

Comparative Example 1

Reaction was continued for 12 months while using the same catalyst as in Example 1, using a same scale of a reactor as in Example 1 where no shield plate is provided so as to form a single temperature zone and under the reaction conditions shown in Table 2. The results are also shown in Table 2.

Table 2

Time elapsed	Reaction temperature (°C)		S.V. (hr ⁻¹)	G.C. (l/g)	Phthalic anhydride yield (wt.)
Initial	370		4,000	20	112.8
3 month	375		4,000	20	112.1
6 month	381		4,000	20	110.4
12 month	390		4,000	20	105.9

Example 2

Reaction was conducted for 12 months using the same catalyst and the same reactor as those in Example 1, increasing the gas concentration to 16 (l) air/o-xylene (g) and under the reaction conditions as shown in Table 3. The results are shown in Table 3.

Table 3

Time elapsed	Reaction temperature (°C)		S.V. (hr ⁻¹)	G.C. (l/g)	Phthalic anhydride yield (wt. %)
	A	B			
Initial	360	380	4,000	16	114.5
3 month	363	380	4,000	16	113.9
6 month	365	383	4,000	16	113.5
12 month	368	389	4,000	16	113.0

Comparative Example 2

Reaction was continued for 3 months increasing the gas concentration in Comparative Example 1 to 16 (l) air/o-xylene (g) and under the reaction conditions shown in Table 4. The results are shown in Table 4.

Table 4

Time elapsed	Reaction temperature (°C)		S.V. (hr ⁻¹)	G.C. (l/g)	Phthalic anhydride yield (wt. %)
Initial	380		4,000	16	104.1
3 month	407		4,000	16	97.7

Example 3

Phthalic anhydride was prepared according to the process in Example 1 and using two types of catalysts. The catalysts were prepared according to the descriptions of Example 1 in USP 4,046,780. A catalyst having a catalytically active substance of a composition:

$V_2O_5 : TiO_2 : Nb_2O_5 : P_2O_5 : K_2O : Na_2O = 2 : 98 : 0.25 : 1.02 : 0.15 : 0.1$ (weight base) was prepared as the catalyst for the preceding stage. The porosity distribution of the catalyst was measured by a mercury porosimeter. The pore volume of pore

diameters of 0.15 - 0.45 micron amounted to 88% of the total pore volume of pores of diameters of less than 10 microns, which is to be referred to as 88% pore volume of 0.15 - 0.45 mic hereinafter. The catalyst was used as the preceeding stage catalyst.

Then, another catalyst having a catalytically active substance of a composition :

$V_2O_5 : TiO_2 : Nb_2O_5 : P_2O_5 : K_2O : Na_2O = 2 : 98 : 0.25 : 1.3 : 0.15 : 0.1$ (weight basis) and having 87% pore volume of 0.15 - 0.45 micron was prepared as the subsequent stage catalyst.

The catalysts thus prepared were charged in the reaction tubes in the same reactor as employed in Example 1 in which the subsequent stage catalyst was filled to a length of 1.5 m in the temperature zone B and then the preceeding zone catalyst was filled to a length of 1.5 m in the temperature zone A and the reaction was effected. The reaction conditions and the results of the reaction are shown in Table 5.

Table 5

Time elapsed	Reaction temperature (°C)		S.V. (hr ⁻¹)	G.C. (l/g)	Phthalic anhydride yield (wt.%)
	A	B			
Initial	360	375	3,500	16.6	117.2
3 month	365	375	3,500	16.6	117.0
6 month	370	375	3,500	16.6	116.9

Example 4

Maleic anhydride was obtained from benzene in the same reactor as in Example 1. The catalyst used in this oxidation was prepared according to the descriptions of

Example 1 in USP 4,036,780. The completed catalyst prepared had a catalytically active substances of a composition :
 $V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5 : Na_2O = 1 : 0.40 : 0.015 : 0.06$ (molar ratio).

5 The catalyst thus prepared was charged by 1,500 cc per one reaction tube so as to give a 3 m catalyst layer length.

10 In the initial stage of the reaction, temperature was maintained at 345°C for the temperature zone A and at 370°C for the temperature zone B, and the reaction was started at a gas concentration of 22 (l) air/benzene (g) and at a space velocity of 2500 hr⁻¹ (NTP). The reaction was continued thereafter for 12 months while controlling the temperatures for both of the zones A and B so that the best yield was
15 obtained for the yield of maleic anhydride. The results are shown in Table 6.

Table 6

Time elapsed	Reaction temperature (°C)		S.V. (hr ⁻¹)	G.C. (l/g)	Maleic anhydride Yield (wt.%)
	A	B			
Initial	345	370	2,500	22	94.2
3 month	347	370	2,500	22	92.8
6 month	350	372	2,500	22	93.0
12 month	355	375	2,500	22	92.7

Comparative Example 3

Reaction was continued using the same catalyst as employed in Example 4 and employing a same scale of a reactor as used in Example 4, in which no shield plate was provided

so as to form a single temperature zone and under the reaction conditions shown in Table 7. The results are shown in Table 7.

Table 7

<u>Time elapsed</u>	<u>Reaction temperature (°C)</u>	<u>S.V. (hr⁻¹)</u>	<u>G.C. (l/g)</u>	<u>Maleic anhydride yield (wt)</u>
Initial	370	2,500	22	93.2
3 month	378	2,500	22	90.0
6 month	385	2,500	22	85.3
12 month	390	2,500	22	81.7

Example 5

Acrylic acid was obtained by the oxidation of propylene in a similar reactor to that in Example 1 excepting that the length of a reaction tube was 6 m. As the catalysts used in this oxidation, a preceding stage catalyst for mainly preparing acrolein from propylene was prepared according to the descriptions of Example 1 in USP 3,825,600 and the subsequent stage catalyst for oxidizing the acrolein into acrylic acid was prepared according to the descriptions of Example 1 in USP 3,833,649. The preceding stage catalyst was an oxidizing catalyst having a composition, except for oxygen, of : $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{W}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1.35}\text{K}_{0.06}$ in atomic ratio, and the subsequent stage catalyst was an oxidizing catalyst supported on a support and having a metal composition of : $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.6}\text{Cu}_{2.2}\text{Cr}_{0.6}\text{W}_{2.4}$.

The subsequent stage catalyst was at first charged each by 1,250 cc per one reaction tube in the temperature zone B to form a layer height of 2.5 m. Then, 250 cc of 5 mm

of diameter of spheric alundum was filled thereover for cooling reaction gas in such a manner that its upper end levelled with the plane of the shield plate. Then, the preceeding stage catalyst was charged further thereover so as to form a 2.4 m charged layer length. A gas mixture having a reaction gas composition of 7.0% by volume of propylene, 12.6% by volume of oxygen, 10.0% by volume of steam and balance of inert gas mainly containing nitrogen was supplied to the preceeding stage catalyst at a space velocity (S.V.) of 1,350 hr⁻¹ (NTP) and the reaction was started while maintaining the temperature at 320°C for the temperature zone A and at 255°C for the temperature zone B at the initial stage of the reaction. The reaction was continued thereafter for 12 months while controlling the temperature in both of the temperature zones A and B so as to obtain the optimum yield for acrylic acid. The results are shown in Table 8.

Table 8

Time elapsed	Reaction temperature (°C)		S.V. to preceeding catalyst (hr ⁻¹)	G.C (mol %)	Acrylic acid single pass yield (mol %)
	A	B			
Initial	320	255	1,350	7	86.5
3 month	320	260	1,350	7	86.9
6 month	320	266	1,350	7	87.5
12 month	320	270	1,350	7	88.0

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for catalytic vapor phase oxidation which comprises using a fixed-bed shell and tube heat exchange type reactor in which a bundle of a multiplicity of tubes filled with at least one type of oxidizing catalyst are disposed in a shell and these tubes are passed through the apertures formed in at least one perforated shield plate to partition the inside of the shell into at least two heat transfer medium feed zones and in such a manner that each of the tubes passing through the perforated shield plate is not in direct contact with the shield plate but the outer surface of the tube and the inner surface of the aperture are spaced apart by a distance of between 0.2 - 5 mm, supplying feed gas to the tubes of the reactor, and conducting exothermic catalytic vapor phase oxidation while controlling the temperatures for the heat transfer medium in each of the zones so that the temperature difference between each of the zones can be maintained between 0° - 100°C.
2. A process according to claim 1, wherein each of the heat transfer medium feed zones is respectively provided with means for circulating the heat transfer medium.
3. A process according to claim 1, wherein the perforated shield plate is provided by one and the inside of the shell is partitioned into two heat transfer medium feed zones.
4. A process according to claim 1, wherein the distance between the outer surface of the tube and the inner surface of the aperture in the perforated shield plate is between 0.3 - 1 mm.

5. A process according to claim 1, wherein the temperature difference between the heat transfer medium in each of the zones partitioned by the shield plate is between 0° - 80°C.
6. A process according to claim 1, wherein annular fins having an outer diameter of a size capable of covering the gap between the outer surface of the tube and the inner surface of the aperture in the perforated shield plate is secured to the tubes in the vicinity of the shield plate.
7. A process according to claim 6, wherein the annular fins are made flat.
8. A process according to claim 6, wherein the annular fins are provided only on one side of the shield plate.
9. A process according to claim 6, wherein the annular fins are provided alternately on both sides of the shield plate.
10. A process according to claim 6, wherein the annular fins are provided so as to outwardly open toward the gap between the tube and the shield plate.
11. A process according to claim 1, wherein one type of an oxidizing catalyst is filled in the reaction tubes.
12. A process according to claim 1, wherein two types of oxidizing catalysts are filled in the reaction tubes.
13. A process according to claim 12, wherein two types of the oxidizing catalysts are filled in the reaction tubes corresponding to each of the zones partitioned by the shield plate respectively.
14. A fixed-bed shell and tube heat exchange type reactor for use in exothermic catalytic vapor phase oxidation, wherein a bundle of a multiplicity of tubes filled with at least

one type of oxidizing catalyst are disposed in a shell, and these tubes are passed through the apertures in at least one perforated shield plate to partition the inside of the shell into at least two heat transfer medium feed zones in such a manner that each of the tubes passing through the perforated shield plate is not in direct contact with the shield plate but the outer surface of the tube and the inner surface of the aperture are spaced apart by a distance of between 0.2 - 5 mm.

15. A reactor according to claim 14, wherein each of the heat transfer medium feed zones is respectively provided with means for circulating the heat transfer medium.

16. A reactor according to claim 15, wherein the perforated shield plate is provided by one and the inside of the shell is partitioned into two heat transfer medium feed zones.

17. A reactor according to claim 15, wherein the gap between the outer surface of the tubes and the inner surface of the aperture in the perforated shield plate is between 0.3 - 1 mm.

18. A reactor according to claim 15, wherein annular fins having an outer diameter of a size capable of covering the gap between the outer surface of the tube and the inner surface of the aperture in the perforated shield plate are secured to the tubes in the vicinity of the shield plate.

19. A reactor according to claim 18, wherein the annular fins are made flat.

20. A reactor according to claim 18, wherein the annular fins are provided only on one side of the shield plate.

21. A reactor according to claim 18, wherein the annular fins are provided alternately on both sides of the shield plate.

22. A reactor according to claim 18, wherein the annular fins are provided so as to outwardly open toward the gap between the tube and the shield plate.

FIG. 1

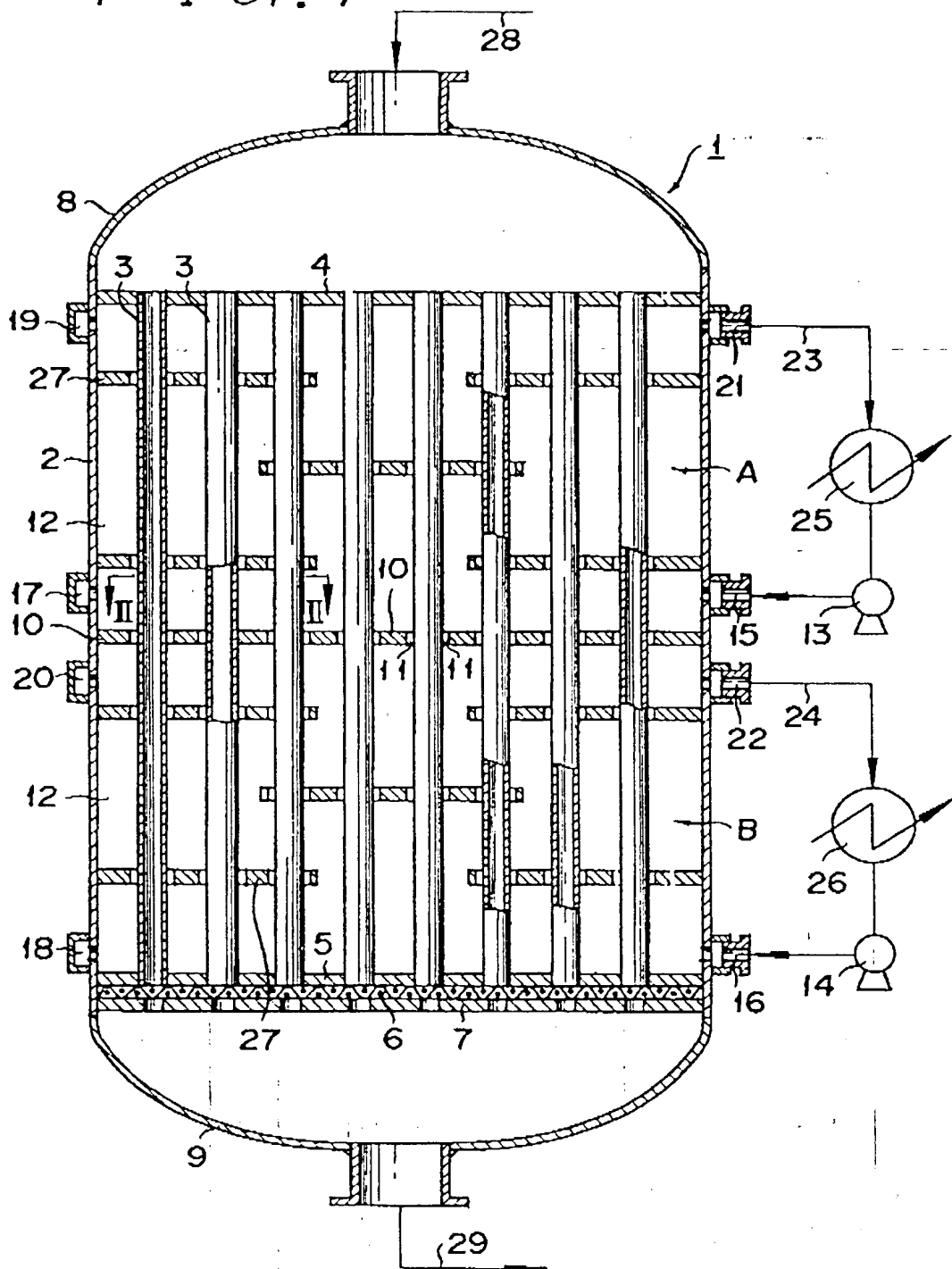


FIG. 2

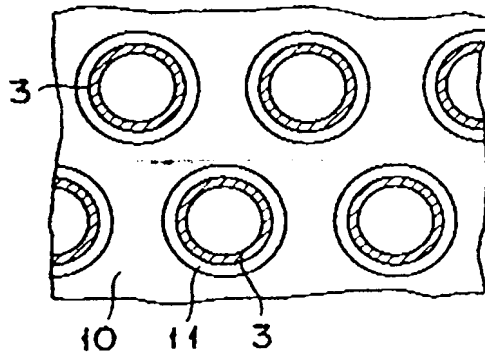


FIG. 3

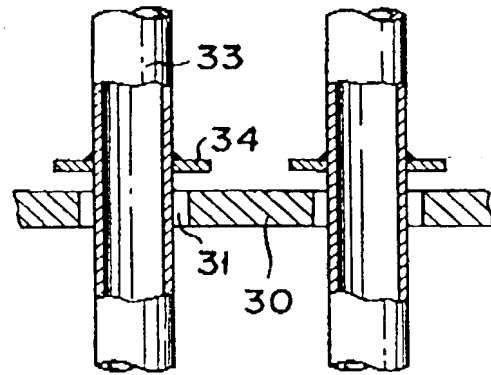


FIG. 4

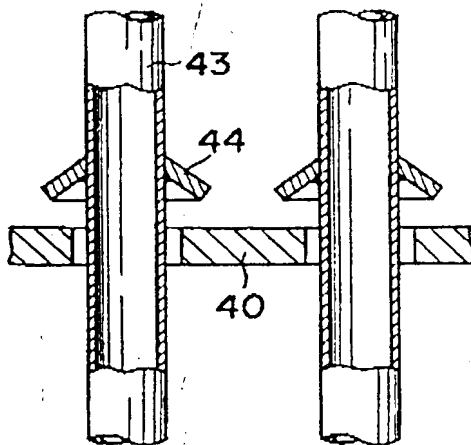


FIG. 5

